

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-94841

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月1日

G 03 C 1/72  
C 09 B 11/06  
G 03 C 1/727

3 5 3

Z-8205-2H  
8217-4H  
8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 画像形成組成物

⑯ 特 願 昭60-233545

⑰ 出 願 昭60(1985)10月21日

⑱ 発 明 者 泉 水 秀 行 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所内

⑲ 発 明 者 権 田 通 博 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所内

⑲ 発 明 者 尾 原 利 夫 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所内

⑳ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号  
社

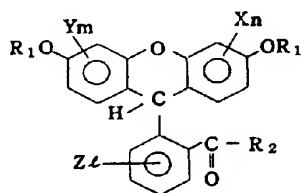
明 細 書

## 1. 発明の名称

画像形成組成物

## 2. 特許請求の範囲

一般式〔I〕で表わされる酸化発色型のキサンテン化合物を含有することを特徴とする画像形成組成物。



(I)

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～8のアルキル基、アラ  
ルキル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルコキシ  
基、低級アルキル基、フェノキシ基、アラアルコ  
キシ基、又はアミノ基を示し、該アミノ基はアル  
キル基、アリール基、アラルキル基で置換されて  
いてもよい。X、Y、Zはハロゲン原子を示し、

X<sub>n</sub>、Y<sub>m</sub>、Z<sub>ℓ</sub>は芳香核にX、Y、Zがそれぞれn、  
m、ℓ個置換していることを示す。nおよびmは  
0～2の整数、ℓは0～4の整数を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なキサンテン化合物を含有する  
画像形成組成物に関し、特にフォトレジスト、PS  
版、ブルー材等に用いる色素前駆体として有用  
な新規キサンテン化合物を含有する画像形成組成  
物に関する。

(従来技術及び解決すべき問題点)

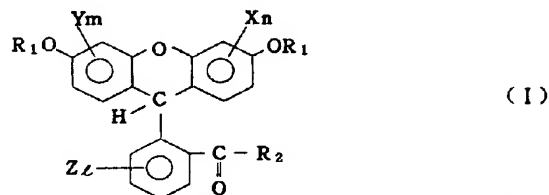
光照射により発色し画像を形成する組成物は  
PS版、フォトレジスト等における重ね焼き防止、  
フォトマスクの位置確認のため有用であり、また、  
簡便なブルー材としても用いられる(特開昭55  
-13780号、特開昭59-142545号)。しか  
して、これらの組成物としては有機ポリハロゲン  
化合物、又は光酸化剤と各種ロイコ染料等の組合  
せ(特開昭59-140447号、特開昭59-142  
545号、特開昭47-12879号)等が代表的な

ものであるが、有機ポリハロゲン化合物は毒性を有し、また光酸化剤とロイコ染料との組合せではロイコ染料としてロイコトリフェニルメタン染料を使用するのであるが、これらは安定性に問題があるばかりでなく、色相の点においても黄色系に発色するものがない等の欠点があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の欠点を改良すべく鋭意検討した結果、下記的一般式(I)で表わされる新規なキサンテン化合物は大気中で安定な無色又は淡色の固体であり、酸化により黄色系に発色しPS版、フォトレジスト、プルーフ材等を使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は一般式(I)



(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～8のアルキル基、アラル

ロイコ染料をその発色型に酸化する化学種を生ずるものであり、特公昭43-19161号公報記載のヘキサアリアルバイミダゾール、米国特許第3282693号公報記載のアジド化合物、米国特許第3615568号公報記載のピリジニウム化合物、米国特許第4386154号公報記載の芳香族沃素塩等をあげることができる。

具体的には、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-バイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラキス(3-メトキシフェニル)-1,2'-バイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロ-4-メトキシフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-バイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-バイミダゾール、2,2'-ビス(2-ニトロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-バイミダゾール、2-アジドベンズオキサゾール、ベンゾイルアジド、2-アジドベンズイミダゾール、3-エチル-1-メトキシ-2-ピリ

キル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルコキシ基、低級アルキル基、フェノキシ基、アラアルコキシ基、又はアミノ基を示し、該アミノ基はアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換されていてもよい。X、Y、Zはハロゲン原子を示し、X<sub>n</sub>、Y<sub>m</sub>、Z<sub>l</sub>は芳香核にX、Y、Zがそれぞれn、m、l個置換していることを示す。nおよびmは0～2の整数、lは0～4の整数を示す。)で表わされる酸化発色型のキサンテン化合物を含有することを特徴とする画像形成組成物である。

本発明における画像形成組成物とはプルーフ材、PS版、フォトレジスト等における重ね焼き防止又はフォトマスクの位置確認のために使用する材料を指す。

本発明の画像形成組成物は、(1)光酸化剤、(2)一般式(I)で示されるキサンテン化合物、(3)発色助剤、(4)バインダーからなり、必要に応じて定着剤を加えることもできる。

光酸化剤は通常不活性であるが、可視光線、紫外線、X線のような活性放射線に露出されると、

ドチアシアニンパークロレート、1-メトキシ-2-メチルピリジニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムナイトレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が使用できる。

本発明に係る一般式(I)で示されるキサンテン化合物の具体例としては、3,6-ジメトキシ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサンテン、3,6-ジエトキシ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサンテン、3,6-ジベンジルオキシ-9-(2-エトキシカルボニル)-フェニルキサンテン、3,6-ジメトキシ-2,7-ジクロロ-9-(2-エトキシカルボニル)-フェニルキサンテン、3,6-ジイソプロポキシ-2,7-ジクロロ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサンテン、3,6-ジメトキシ-9-(2-メチルフェニルカルボキサミド)-フェニルキサンテン、3,6-ジエトキシ-9-(2-メチルフェニルカルボキサミド)-フェニルキサンテン、3,6-ジメトキシ-9-(2-ジエチルカ

ルボキサミド) - フェニルキサンテン、3,6 - ジ  
 エトキシ - 2,7 - ジブプロモ - 9 - (2 - メトキシ  
 カルボニル) - フェニルキサンテン、3,6 - ジブ  
 トキシ - 9 - (2 - メトキシカルボニル) - フェ  
 ニルキサンテン、3,6 - ジブプロボキシ - 9 - (2 -  
 メトキシカルボニル) - フェニルキサンテン、3,  
 6 - ジメトキシ - 9 - (2 - アセチルフェニル)  
 - キサンテン、3,6 - ジメトキシ - 9 - (2 - ジ  
 フェニルカルボキサミド) - フェニルキサンテン、  
 3,6 - ジメトキシ - 9 - (2 - エチルフェニルカ  
 ルボキサミド) - フェニルキサンテン、3,6 - ジ  
 メトキシ - 9 - (2 - N - メチル - N - (p - ト  
 リル) - カルボキサミド) - フェニルキサンテン、  
 3,6 - ジメトキシ - 9 - (2 - N,N - ジベンジル  
 カルボキサミド) - フェニルキサンテン、3,6 -  
 ジメトキシ - 9 - (2 - フェノキシカルボニル)  
 - フェニルキサンテン等を挙げることができる。

またこれらの塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸お  
 よびしゅう酸、p - トルエンスルホン酸、ベンゼ  
 ンスルホン酸などの有機酸の付加塩も具体的な例

とができる。

定着を必要とする場合は、定着剤を加えること  
 ができ、特公昭43 - 19161号公報、特開昭59  
 - 140447号公報記載のレドックスカップル、グ  
 アニジン誘導体、アルキレンジアミン類が使用で  
 き、具体的にはポリエチレングリコールと1,6 -  
 ピレンキノンとの組合せ、1,3 - ジフェニルグア  
 ニジン、トリフェニルグアニジン、ヘキサメチレ  
 ンジアミン等が使用できる。

支持体としては、紙、バライタ紙、合成紙又は  
 合成樹脂フィルム等が使用できる。

この際好適に使用される有機溶媒としては、た  
 とえばベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒ  
 ドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、シ  
 クロヘキサン、アクリロニトリル、メタノール、  
 エタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソル  
 ブ、酢酸エチル又はジオキサン等をあげることが  
 できる。

尚、本発明を実施するに際して用いる各構成部  
 分の好ましい量的割合は以下の如くである。

としてあげられる。発色助剤としては特開昭59  
 - 140447号公報記載の鉍酸類又は芳香族スルホ  
 ン酸類及びポリエーテル類が使用できる。具体的  
 には塩類、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、p  
 - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p  
 - クロロベンゼンスルホン酸、1 - ナフタレンス  
 ルホン酸、2 - ナフタレンスルホン酸、ドデシルベ  
 ンゼンスルホン酸を挙げることができる。

バインダーとして好適に使用できる樹脂は、た  
 とえば、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、  
 ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポ  
 リカーボネート、ポリ塩化ビニル - 酢酸ビニル共  
 重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、および  
 アセチルセルロース等が挙げられる。又フォトレ  
 ジスト等に用いる場合には光硬化成分を含ませる  
 ことができる。具体的には、ヒドロキシエチルメ  
 タクリレート、ジエチレングリコールジアクリレ  
 ート、N,N' - メチレンビスアクリルアミド、ト  
 リメチロールプロパントリアクリレート、ペンタ  
 エリスリトールトリアクリレートなどを挙げるこ

キサンテン化合物	1部
光硬化剤	0.1 ~ 10部
発色助剤	
酸	0.1 ~ 10部
ポリエーテル類	0.5 ~ 10部
バインダー	1 ~ 50部
光硬化成分	0.1 ~ 50部
定着剤	0.1 ~ 50部

#### (実施例)

以下、実施例をもって本発明を説明するが、  
 これらは本発明の範囲を限定するものではない。  
 なお実施例中の部は特に説明のない限り重量部を  
 表わす。また画像濃度及び非画像部濃度はマクベ  
 ス反射濃度計RD - 514型(ブルーフィルター)  
 で測定した結果を示す。まず、本発明に係るキサ  
 ンテン化合物の合成例を示す。

#### 合成例1

3,6 - ジメトキシ - 9 - (2 - メトキシカルボ  
 ニル) - フェニルキサンテンの合成

3,6 - ジメトキシフルオラン30gをメタノー

ル 250 ml 中に溶解し、ガス吹き込み管より塩化水素ガスを吹きこみながら 60℃ で 6 時間エステル化反応を行なった。反応液を水 1 l 中に加え析出物を分別後乾燥し、25 g のエステル体を得た。

次にこのエステル体をメタノール 900 ml に溶解し、水素化ホウ素ナトリウム 8.7 g を徐々に添加し 3 時間反応を行なった。得られた反応液を水 2 l 中に注ぎトルエン 200 ml で抽出後、溶媒を蒸発させて粗結晶を得た。これをトルエン-酢酸エチル混合液より再結晶すると 11.5 g の 3,6-ジメトキシ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサントンを得た。融点 131~133℃ であった。また下記の分析結果より、 $C_{23}H_{20}O_5$  であることを確認した。

	C	H
理論値	73.39	5.36
分析値	73.15	5.41

#### 実施例 1

下記 I 及び II の溶液を別々に調製した。

#### I 液 (発色液)

リーマン製造株式会社製 P-113-B) で 5 分間露光すると黄色画像が得られた。その後 100℃ で 5 分間定着するともはや再露光しても発色しない永久画像が得られた。画像部濃度 0.80、非画像部濃度 0.05 であった。

#### 実施例 2 ~ 10

実施例 1 において 3,6-ジメトキシ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサントンに代え、表-1 に示したキサントン化合物を使用した以外は、実施例 1 と同様な操作で永久画像を得た。これらの結果も表-1 に示した。

3,6-ジメトキシ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサントン 0.94 部

2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-バイミダゾール 1.65 部

ドデシルベンゼンスルホン酸 3.2 部

ポリエチレングリコール (平均分子量 1000) 2.1 部

塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー 4.6 部

テトラヒドロフラン 62.0 部



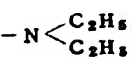

#### II 液 (定着液)

1,3-ジフェニルグアニジン 0.41 部

ポリビニルアルコール 1.0 部

70% エタノール 2.0 部

バーコードを用いてコーティング紙に II 液を 40 g/m<sup>2</sup> の割合で塗布乾燥する。更にその上に I 液を 30 g/m<sup>2</sup> の割合で塗布乾燥する。得られた感光紙に写真ネガ原版を重ね真空焼付 (大日本スク

実施例	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>n</sub>	Y <sub>m</sub>	Z <sub>ℓ</sub>	濃 面 像 部	度 非面像部	色 相
2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	0	0	0	0.78	0.08	黄色
3	-CH <sub>2</sub> - 	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	0	0	0.70	0.09	'
4	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-2Cℓ (n=1)	-7Cℓ (m=1)	0	0.75	0.07	'
5	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-OCH <sub>3</sub>	0	0	0	0.73	0.06	'
6	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N 	0	0	0	0.65	0.05	'
7	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	0	0	0	0.65	0.09	'
8	-CH <sub>3</sub>	-N 	0	0	0	0.68	0.07	'
9	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	0	0	Z=Cℓ ℓ=4	0.71	0.09	'
10	-CH <sub>3</sub>	-N 	0	0	0	0.66	0.08	'